

I / I WPAT - ©Derwent - image

**AN** - 1994-273928 [34]

**XA** - C1994-125161

**XP** - N1994-215844

**TI** - Sensitive planographic printing plate with back coated layer - has sensitive layer contg. developer insol. cpd. on surface of aluminium support medium

**DC** - A89 G07 P84

**PA** - (FUJF ) FUJI PHOTO FILM CO LTD

**NP** - 1

**NC** - 1

**PN** - **JP06202312 A** 19940722 DW1994-34 G03F-007/00 14p \*  
AP: 1993JP-0000055 19930104

**PR** - 1993JP-0000055 19930104

**IC** - G03F-007/004 G03F-007/09

**AB** - JP06202312 A

Sensitive planographic printing plate has a sensitive layer on a surface of Al support medium and a backcoated layer on a rear face of the Al support medium. 1-10 wt % developer insol. cpd. is added to the sensitive layer. The back coated layer lowers the elution of Al. For the material of the back coated layer, organic polymer cpd. which is insol. in the alkaline silicate developer, e.g. polyethylene, polypropylene, polybutadiene, polyester, polycarbonate, phenoxide resin, aldehyde condensed resin of alkylphenol polyvinyl acetal resin, polyvinyl chloride, polystyrene, modacrylic resin and their copolymer resins are used.

ADVANTAGE - When processing the sensitive planographic printing plate by developer of high alkaline intensity, no insolubles are produced and the processing is improved. (Dwg.0/0)

**MC** - CPI: A12-W07A A12-W07B G05-A01 G06-D05

**UP** - 1994-34

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-202312

(43)公開日 平成6年(1994)7月22日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 F

7/00

7/004

7/09

識別記号

5 0 3

5 0 1

序内整理番号

7124-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 14 頁)

(21)出願番号

特願平5-55

(22)出願日

平成5年(1993)1月4日

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 秋山 雄侍

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フィルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

(54)【発明の名称】 感光性平版印刷版

(57)【要約】

【目的】 高活性度の現像液で現像しても、現像液中に不溶物を発生しない感光性平版印刷版を提供する。

【構成】 アルミニウム支持体の表面に感光層を設け、一方、アルミニウム支持体の裏面にバックコート層を設けた感光性平版印刷版において、その感光層に現像液不溶性化合物を1~10重量%の量で添加する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム支持体の表面に感光層を設け、一方、前記アルミニウム支持体の裏面にパックコート層を設けた感光性平版印刷版において、前記感光層に現像液不溶性化合物を1~10重量%の量で配合したことを特徴とする感光性平版印刷版。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、感光性平版印刷版に関する、特に高活性の現像液で処理しても不溶物の発生しない感光性平版印刷版に関する。

## 【0002】

【従来技術及びその問題点】従来より広く使用されているポジ型感光性平版印刷版は、支持体としてのアルミニウム板上にo-キノンジアジド化合物からなる感光層を設けたものである。o-キノンジアジド化合物は紫外線露光によりカルボン酸に変化することが知られており、従って、これをアルカリ水溶液で現像すると当該感光層の露光部のみが除去されて支持体表面が露出する。アルミニウム支持体の表面は親水性なので現像により、支持体の表面が露出された部分(非画像部)は水を保持して油性インキを反発する。一方、現像によって感光層の除去されなかった領域(画像部)は親油性なので水を反発しインキを受け付ける。他方、ネガ型感光性平版印刷版としては、支持体上に感光性ジアゾニウム塩からなる感光層、光重合性モノマーからなる感光層及び桂皮酸やジメチルマレイミド基を含む高分子化合物からなる光架橋性感光層を設けたものが知られている。これらの感光層は露光部が硬化し、未露光部のみ適当な現像液によって除去され、同様に印刷版として用いられる。これらのネガ又はポジ型の感光性平版印刷版を、例えば、ポジ型感光性平版印刷版の現像液として使用されるケイ酸アルカリ金属塩の水溶液で多量に処理すると、印刷版からアルミニウムが現像液中に溶出し、次に溶け出したアルミニウムは現像液中のケイ酸と反応して不溶物となり、平版印刷版に付着したり、自動現像機のノズルを詰まらせたり、あるいはフィルターを詰まらせるなど問題となっていた。更に最近、ランニングコストや廃液を減らすため従来よりアルカリ強度の高い現像液が望まれているが、現像液のアルカリ強度を高くするといつそうアルミニウム溶出量が増すので、実際には実現できず、この問題の解決が技術上の課題となっていた。この問題に対し、アルミニウム支持体裏面に有機化合物層を設ける等の手段を考えられるが、溶出防止効果は十分ではなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、アルカリ強度の高い現像液により長期間多量に処理しても不溶物が発生せず、安定して処理することのできる改良された感光性平版印刷版を提供することを目的とする。また、本発明の別の目的は現像液補充液の量を低減し、処理廃液を減らすことのできる感光性平版印刷版を提供

2

することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本願の発明者らは、このようなアルミニウムの現像液への溶出現象を詳しく検討したところ、従来はこのようなアルミニウムの現像液への溶出はアルミニウム板の裏面からであろうと思われていたが、実際は、該溶出はアルミニウム板の裏面からのみでなく、おもて面からも起こることを見いたした。したがって前述の問題点を完全に解決するには、

10 裏面にも表面にもアルミニウム溶出防止の手段を施さねばならないことがわかった。更に、本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、アルミニウム支持体の裏面に有機高分子化合物からなるパックコート層を設け、更に感光層中に現像液に不溶性の化合物を一定量添加することにより、アルミニウムの溶出量を大幅に低減できることを見い出し、本発明を成すに至ったものである。即ち、本発明は、アルミニウム支持体の表面に感光層を設け、一方その支持体の裏面にパックコート層を設けた感光性平版印刷版において、その感光層中に現像液不溶性化合物を1~10重量%配合したことを特徴とする感光性平版印刷版に関するものである。以下、本発明について詳述する。

## 【0005】

【アルミニウム支持体】本発明の感光性平版印刷版は、基本的には支持体として陽極酸化皮膜を有するアルミニウム板が用いられる。好適なアルミニウム板には、純アルミニウム板及びアルミニウム合金板が含まれ、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムも含まれる。このようなアルミニウム板の表面には、陽極酸化処理前に、砂目立て処理を施してもよく、また、特公昭47-5125号公報に記載されているように陽極酸化処理後に、アルカリ金属珪酸塩の水溶液に浸漬処理したものも好適に使用される。陽極酸化処理は、例えば、リン酸、クロム酸、硫酸、硼酸等の無機酸、若しくは、シュウ酸、スルファミン酸等の有機酸又はこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

## 【0006】また、米国特許第3,658,662号明細書に記

40 載されているようなシリケート電着も有効である。更に、米国特許第4,087,341号明細書、特公昭46-27481号公報、特開昭52-30503号公報に開示されているような電解グレインを施した支持体を上記のように陽極酸化処理したものも有用である。更に、米国特許第3,834,998号明細書に記されているような砂目立てした後に化学的にエッティングし、しかる後に陽極酸化処理したアルミニウム板も好ましい。これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とするために施される以外に、その上に設けられる感光性組成物との有害な反応を防ぐため、更には感光層との密着性を向上させるためな

どの種々の目的をもって施されるものである。

【0007】

【パックコート層】本発明の感光性平版印刷版の支持体の裏面には、アルミニウムの陽極酸化皮膜の溶出を抑えるためのパックコート層が設けられる。パックコート層の素材としては、アルカリ性のケイ酸塩現像液に不溶性的有機高分子化合物が用いられ、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリブタジエン、ナイロン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリウレア、ポリイミド、ポリシロキサン、ポリカーボネート、フェノキシ樹脂、エボキシ樹脂、アルキルフェノールのアルデヒド縮合樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、アクリル系樹脂及びこれらの共重合樹脂等が適している。

【0008】また特に、光及び/又は熱により硬化可能であり、これを支持体の裏面に設けた後硬化させることにより得られるパックコート層は、耐アルカリ現像液適性に富む有機高分子化合物として好ましい。かかる光及び/又は熱硬化性のパックコート層は、例えば光重合性組成物、ジアゾ樹脂からなる組成物、感光性アジド化合物からなる組成物、光架橋性組成物、熱重合性組成物及び熱架橋性組成物から得られる。

a) 光重合性組成物

本発明で使用されるパックコート層として使用される光重合性組成物は、高分子バインダー、少なくとも1個の付加重合性不飽和結合を有する不飽和モノマー、及び光重合開始剤を含む。光重合性組成物の高分子バインダーは特公昭38-9663号公報に開示されているようなポリビニルブチラール、ポリビニルアセテート、ポリビニルビロидン、ゼラチン、クマロンインデン樹脂、シリコン樹脂、ゴム等、特開昭47-7728号公報に開示されているようなビニリデンクロライド共重合体、セルロースエーテル、合成ゴム、ポリビニルアセテート共重合体、ポリアクリレート、ポリ塩化ビニル等や特開昭49-123021号公報に開示されているような塩素化ポリオレフィンである。

【0009】少なくとも1つの付加重合性不飽和結合を有する不飽和モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、N-ビニル化合物、スチレン類、クロトン酸エステル類などがある。

【0010】上記アクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類のうち、最も好ましいものは、その入手の容易さから、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ベンタエリスリトールトリアクリレート、ベンタエリスリトールジメタクリレート、ジベンタエリスリトールベンタアクリレート、グリセリントリアクリレート、ジグリセリンジメタクリレート

ト、1, 3-プロパンジオールジアクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、1, 5-ベンタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレンオキサイド付加したトリメチロールプロパンのトリアクリル酸エステル等である。一方、アクリルアミド類、及びメタクリルアミド類としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスマタクリルアミドの他、エチレンジアミン、ジアミノプロパン、ジアミンブタン、ベンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンビス(2-アミノプロピル)アミン、ジエチレントリアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン並びに異種原子により中断されたポリアミン、環を有するポリアミン(例えばフェニレンジアミン、キシリレンジアミン、β-(4-アミノフェニル)エチルアミン、ジアミノベンゾイックアシド、ジアミノトルエン、ジアミノアントラキノン、ジアミノフルオレンなど)のポリアクリルアミド及びポリメタクリルアミドがある。

【0011】アリル化合物としては、例えばフタル酸、テレフタル酸、セバシン酸、アジピン酸、グルタル酸、マロン酸、シュウ酸等のジカルボン酸のジアリルエステル、例えば、アントラキノンジスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシ-p-ベンゼンジスルホン酸、ジヒドロキシナフタレンジスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸などのジスルホン酸のジアリルエステル、ジアリルアミドなどがある。ビニルエーテル化合物としては、前記多価アルコールのポリビニルエーテルがあり、例えばエチレングリコールジビニルエーテル、1, 3, 5-トリ-β-ビニロキシエトキシベンゼン、1, 3-ジ-β-ビニロキシエトキシベンゼン、グリセロールトリビニルエーテルなどがある。ビニルエステル類としては、ジビニルサクシネート、ジビニルジペート、ジビニルフタレート、ジビニルテレフタレート、ジビニルベンゼン-1, 3-ジスルホネート、ジビニルブタン-1, 4-ジスルホネートなどがある。スチレン化合物としては、ジビニルベンゼン、p-アリルスチレン、p-イソプロベンズチレンなどがある。

【0012】更に、N-β-ヒドロキシエチル-β-(メタクリルアミド)エチルアクリレート、N, N-ビス(β-メタクリロキシエチル)アクリルアミド、アリルメタクリレートなどの如き、異なる付加重合性不飽和結合を2個以上有する化合物も、本発明に好適に用いられる。かかる付加重合性不飽和結合を有する不飽和モノマーは2種以上を併用して用いることもできる。これらのモノマーは高分子バインダー100重量部に対して10重量部から500重量部、好ましくは30~200重量部の範囲で用いられる。本発明に用いられるパックコート層用の光重合開始剤としては、従来公知のものを好適に用いることができ、例えば、J. コーサー著「ラ

5

イト・センシティブ・システムズ」第5章に記載されているようなカルボニル化合物、有機硫黄化合物、過酸化物、レドックス系化合物、アゾ並びにジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素などがある。これ等の光重合開始剤は不飽和モノマー100重量部に対して0.1重量部から20重量部の範囲で用いるが、好ましくは1重量部から10重量部の範囲である。本発明のパックコート層に使用される光重合性組成物(a)は、上記成分からなるものであるが、更に熱重合防止剤を加えることが好ましい。熱重合防止剤の具体例としては、例えばパラメトキシフェノール、ハイドロキノン、アルキル若しくはアリール置換ハイドロキノン、t-ブチルカテコール、ビロガロール、塩化第1銅、フェノチアジン、クロラニール、ナフチルアミン、 $\alpha$ -ナフトール、2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、p-トルイジン、メチレンブルー有機酸銅(例えば酢酸銅など)などがある。これらの熱重合防止剤は不飽和モノマー100重量部に対して0.001~5重量部の範囲で含有されるのが好ましい。

【0013】本発明に使用する光重合性組成物(a)には、更に着色剤、樹脂などの各種添加剤を含有させることができる。着色剤としては、例えば酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料などの顔料や、メチレンブルー、クリスタルバイオレット、ローダミンB、フクシン、オーラミン、アゾ系染料、アントラキノン系染料などの染料があるが、使用される着色剤が光重合開始剤の吸収波長の光を吸収しないものが好ましい。かかる着色剤は、高分子バインダーと不飽和モノマーの合計量100重量部に対して、顔料の場合は0.1~30重量部、染料の場合は0.01~10重量部、好ましくは0.1~3重量部の範囲で含有されるのが好ましい。

#### 【0014】b) ジアゾ樹脂からなる組成物

p-ジアゾジフェニルアミンとパラホルムアルデヒドとの縮合物に代表されるジアゾ樹脂は、水溶性のものでも、水不溶性のものでも良いが、好ましくは、水不溶性でかつ通常の有機溶媒に可溶性のものが使用される。特に好ましいジアゾ化合物としては、p-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒド又はアセトアルデヒドとの縮合物の塩、例えばフェノール塩、フルオロカブリン酸塩、及びトリイソプロピルナフタレンスルホン酸、4, 4-ビフェニルジスルホン酸、5-ニトロオルト-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-プロモベンゼンスルホン酸、2-クロロ-5-ニトロベンゼンスルホン酸、2-フルオロカブリルナフタレンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸及びパ

6

ラトルエンスルホン酸などのスルホン酸の塩などのように一分子中に2個以上のジアゾ基を有する化合物である。この他望ましいジアゾ樹脂としては上記の塩を含む2, 5-ジメトキシ-4-p-トリルメルカブトベンゼンジアゾニウムとホルムアルデヒドとの縮合物、2, 5-ジメトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウムとホルムアルデヒド又はアセトアルデヒドとの縮合物が含まれる。

【0015】また、英國特許第1,312,925号明細書に記載されているジアゾ樹脂も好ましい。ジアゾ樹脂は、単独でパックコート層を構成し得るが、好ましくはバインダーと共に使用される。かかるバインダーとしては、種々の高分子化合物が使用され得るが、ヒドロキシ、アミノ、カルボン酸、アミド、スルホンアミド、活性メチレン、チオアルコール、エポキシ等の基を含むものが好ましい。このような好ましいバインダーには、英國特許第1,350,521号明細書に記されているシエラック、英國特許第1,460,978号及び米国特許第4,123,276号の各明細書に記されているようなヒドロキシエチルアクリレート単位又はヒドロキシエチルメタクリレート単位を主なる繰り返し単位として含むポリマー、米国特許第3,751,257号明細書に記されているポリアミド樹脂、英國特許第1,074,392号明細書に記されているフェノール樹脂及び例えばポリビニルフォルマール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂のようなポリビニルアセタール樹脂、米国特許第3,660,097号明細書に記されている線状ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコールのフタレート化樹脂、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンから縮合されたエポキシ樹脂、ポリアミノスチレンやポリアルキルアミノ(メタ)アクリレートのようなアミノ基を含むポリマー、酢酸セルロース、セルロースアルキルエーテル、セルロースアセテートフタレート等のセルロース類等が含まれる。バインダーの含有量は、パックコート層中に4.0~9.5重量%含まれているのが適当である。バインダーの量が多くなれば(即ち、ジアゾ樹脂の量が少なくなければ)感光性は当然大になる。最適のバインダーの量は約7.0~9.0重量%である。ジアゾ樹脂からなる組成物には、更に、米国特許第3,236,646号明細書に記載されている磷酸、染料や顔料などの添加剤を加えることができる。

【0016】c) 感光性アジド化合物からなる組成物  
適当な感光性アジド化合物は、アジド基が直接又はカルボニル基又はスルホニル基を介して芳香環に結合している芳香族アジド化合物である。これらは光によりアジド基が分解して、ナイトレンを生じ、ナイトレンが種々の反応を起こして不溶化するものである。好ましい芳香族アジド化合物としては、アジドフェニル、アジドスチリル、アジドベンザル、アジドベンゾイル及びアジドシナモイルの如き基を1個又はそれ以上含む化合物である。また、これらの低分子量芳香族アジド化合物以外に

7

も特公昭44-9047号、同44-31837号、同45-9613号、同45-24915号、同45-25713号、特開昭50-5102号、同50-84302号、同50-84303号、同53-12984号の各公報に記載のアジド基含有ポリマーも適當である。

【0017】これらの感光性アジド化合物は、好ましくはバインダーとしての高分子化合物と共に使用される。好ましいバインダーとしてはアルカリ可溶性樹脂があり、例えばシェラック、ロジンなどの天然樹脂、例えばフェノール-ホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルム-アルデヒド樹脂などのノボラック型フェノール樹脂、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、メタクリル酸-ステレン共重合体、メタクリル酸-アクリル酸メチル共重合体、ステレン-無水マレイン酸共重合体などの不飽和カルボン酸の単独重合体又はこれと他の共重合し得るモノマーとの共重合体、ポリ酢酸ビニルの部分又は完全けん化物を例えばアセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、カルボキシベンズアルデヒドなどのアルデヒドで部分アセタール化した樹脂、ポリヒドロキシステレンなどが含まれる。更に、例えばセルロースメチルエーテル、セルロースエチルエーテルなどのセルロースアルキルエーテル類をはじめとする有機溶媒可溶性樹脂もバインダーとして使用できる。

【0018】バインダーは、バックコート層の全重量に對して約10重量%から約90重量%の範囲で含有させることが好ましい。感光性アジド化合物からなる組成物には、更に染料や顔料、例えばミヒラーケトン、9-フルオレノン、1-ニトロビレン、1,8-ジニトロビレン、2-クロロ-1,2-ベンズアントラキノン、2-プロモ-1,2-ベンズアントラキノン、ビレン-1,6-キノン、2-クロロ-1,8-フタロイルナフタレン、シアノアクリジンなどの増感剤などの添加物を加えることができる。

#### 【0019】d) 光架橋性組成物

重合体の主鎖又は側鎖に感光性基として-CH=CH-CO-を含むポリエステル類、ポリアミド類、ポリカーボネート類のような感光性重合体を主成分とするもの（例えば米国特許第3,030,208号、同第3,707,373号及び同第3,453,237号の各明細書に記載されているような化合物）；シンナミリデンマロン酸等の（2-プロペニリデン）マロン酸化合物及び二官能性グリコール類から誘導される感光性ポリエステル類を主成分としたもの（例えば米国特許第2,956,878号及び同第3,173,787号の各明細書に記載されているような感光性重合体）；ポリビニルアルコール、澱粉、セルロース及びその類似物のような水酸基含有重合体の桂皮酸エステル類（例えば米国特許第2,690,966号、同第2,752,372号、同第2,732,301号等の各明細書に記載されているような感光性重合体）等が包含される。これらの組成物中には他に増感

8

剤、安定化剤、可塑剤、顔料や染料等を含ませることができる。

#### 【0020】e) 热重合性及び热架橋性組成物

熱重合性組成物としては、例えば先に述べた光重合性組成物（a）に、過酸化物等の熱重合開始剤を加えた組成物や、熱により分解、架橋が可能なアジド化合物からなる組成物が用いられる。これらの組成物を硬化するのに場合により光及び熱の両者を用いることができる。他にイソシアネート化合物やエポキシ基を含む熱硬化性組成物も好ましく用いることができる。

【0021】上記バックコート層は、有機高分子化合物の他に、可撓性を付与するための可塑剤を含んでいてよい。このような可塑剤の好ましい例としては、ジメチルルフタレート、ジエチルルフタレート、ジブチルルフタレート、ジイソブチルルフタレート、ジオクチルルフタレート、オクチルカブリルルフタレート、ジシクロヘキシリルルフタレート、ジトリデシルルフタレート、ブチルベンジルルフタレート、ジイソデシルルフタレート、ジアリールルフタレートなどのフタル酸エステル類、ジメチルグリコールルフタレート、エチルフタリールエチルグリコレート、メチルルタリールエチルグリコレート、ブチルフタリールブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカブリル酸エステルなどのグリコールエステル類、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェートなどのリン酸エステル類、ジイソブチルアジベート、ジオクチルアジベート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレートなどの脂肪族二塩基酸エステル類、クエン酸トリエチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチルなどがある。可塑剤

30 は、バックコート層に使用される樹脂の全重量に対しても約30重量%以下の量で使用される。本発明のバックコート層には更に界面活性剤が、滑り性、塗布面状、支持体との密着等を向上させる目的で加えられる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤が挙げられる。

【0022】界面活性剤の好ましい例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロビレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ベンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、50 N, N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリ

オキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシドなどの非イオン性界面活性剤、脂肪酸塩類、

【0023】アピエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分歧鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム塩、N-アルキルスルホコハク酸モノアミドナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化ひまし油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類リン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン結合物類などのアニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体などのカチオン性界面活性剤、カルボキシペイタン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミダゾリン類などの両性界面活性剤が挙げられる。以上挙げた界面活性剤の中でポリオキシエチレンとあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンなどのポリオキシアルキレンに読み替えることもでき、それらの界面活性剤もまた包含される。更に好ましい界面活性物質は分子内にパーカルオロアルキル基を含有するフッ素系の界面活性剤である。

【0024】かかるフッ素系界面活性剤としては、パーカルオロアルキルカルボン酸塩、パーカルオロアルキルスルホン酸塩、パーカルオロアルキル磷酸エステルなどのアニオン型、パーカルオロアルキルベタインなどの両性型、パーカルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩などのカチオン型及びパーカルオロアルキルアミンオキサイド、パーカルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーカルオロアルキル基及び親水性基含有オリゴマー、パーカルオロアルキル基及び親油性含有オリゴマー、パーカルオロアルキル基、親水性基及び親油性基含有オリゴマー、パーカルオロアルキル基及び親油性基含有ウレタンなどの非イオン型が挙げられる。上記の界面活性剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせて使用す

ることで、パックコート層中に0.001重量%から約10重量%、より好ましくは0.01重量%から1重量%の範囲で使用される。

【0025】本発明で用いられるパックコート層の厚さは基本的には現像時アルミニウムの陽極化皮膜の溶出を抑えられる厚さがあればよく、0.01~50μmの範囲が好ましく、より好ましくは0.05~8.0μmが好ましい。パックコート層をアルミニウム支持体の裏面に被覆する方法としては種々の方法が適用できる。例えば、前記成分を適当な溶媒に溶液にして、又は乳化分散液にして塗布、乾燥する方法や、予め成分をフィルム状に成形したものを接着剤や熱で支持体に貼り合わせる方法、溶融押し出し機で溶融皮膜を形成し、支持体に貼り合わせる方法等が挙げられるが、上記の塗布量を確保する上で最も好ましいのは成分を溶媒に溶解し、溶液を支持体表面に塗布、乾燥する方法である。

【0026】また、実質的に光及び/又は熱硬化性組成物の硬化物からなるパックコート層は、上記光及び/又は熱硬化性組成物を用意し、無溶媒又は適当な溶媒に溶液にして、もしくは乳化分散液にしてこれを支持体に塗布、乾燥する方法や、例えば予めフィルム状に成形したものを接着剤や熱で支持体に貼り合わせる方法、溶融押し出し機で溶融皮膜を形成し、支持体に貼り合わせる方法等が挙げられるが、上記の塗布量を確保する上で最も好ましいのは無溶媒又は溶液にして塗布、乾燥する方法である。この様にして設けられたパックコート層は活性光線及び/又は熱により硬化される。

【0027】パックコート層用の塗布液の溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、ジイソブチルケトンなどの如きケトン類、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸n-アミル、蟻酸メチル、プロピオン酸エチル、タル酸ジメチル、安息香酸エチルなどの如きエステル類、例えばトルエン、キシレン、ベンゼン、エチルベンゼンなどの如き芳香族炭化水素、例えば四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロロベンゼン、クロルナフタリンなどの如きハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、n-ブタノール、イソブロパノール、n-ブタノール、ターシャリーブタノール等の脂肪族アルコール類、例えばテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのグリコールエーテル及びそのエステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイドなどを単独又は混合使用できる。塗布液の濃度としては、固形分として0.1~50重量%、好ましくは1~30重量%である。本発明において、パックコート層は、感光

11

層を設ける前に設けることが好ましい。

【0028】

【感光層】本発明の感光性平版印刷版は、o-キノンジアジド化合物を感光性物質として含む感光層を支持体の親水性表面の上に設けたものが好ましい。o-キノンジアジド化合物の好ましい例は、o-ナフトキノンジアジド化合物であり、例えば、米国特許第3,046,110号、同第3,046,111号、同第3,046,112号、同第3,046,115号、同第3,046,118号、同第3,046,119号、同第3,046,120号、同第3,046,121号、同第3,046,122号、同第3,046,123号、同第3,061,430号、同第3,102,809号、同第3,106,465号、同第3,635,709号、同第3,647,443号の各明細書をはじめ、多数の刊行物に記されており、これらは好適に使用することができる。

【0029】これらの内でも、特に芳香族ヒドロキシ化合物のo-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル又はo-ナフトキノンジアジドカルボン酸エステル、及び芳香族アミノ化合物のo-ナフトキノンジアジドスルホン酸アミド又はo-ナフトキノンジアジドカルボン酸アミドが好ましく、特に米国特許第3,635,709号明細書に記されているビロガロールとアセトンとの縮合物にo-ナフトキノンジアジドスルホン酸をエステル反応させたもの、米国特許第4,028,111号明細書に記されている末端にヒドロキシ基を有するポリエステルにo-ナフトキノンジアジドスルホン酸、又はo-ナフトキノンジアジドカルボン酸をエステル反応させたもの、米国特許第1,494,043号明細書に記されているようなp-ヒドロキシスチレンのホモポリマー又はこれと他の共重合し得るモノマーとの共重合体にo-ナフトキノンジアジドスルホン酸又はo-ナフトキノンジアジドカルボン酸をエステル反応させたもの、米国特許第3,759,711号明細書に記されているようなp-アミノスチレンと他の共重合し

12

うるモノマーとの共重合体にo-ナフトキノンジアジドスルホン酸又はo-ナフトキノンジアジドカルボン酸をアミド反応させたものは非常にすぐれている。

【0030】これらのo-キノンジアジド化合物は、単独で使用することができるが、バインダーとしてのアルカリ可溶性樹脂と混合し、この混合物を感光層として設けたものが好ましい。好適なアルカリ可溶性樹脂には、ノボラック型フェノール樹脂が含まれ、具体的には、フェノールホルムアルデヒド樹脂、o-クレゾールホルム

10 アルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂などが含まれる。これらのバインダーは感光層の重量に基づいて、80重量%以下の量で、好ましくは20~80重量%の量で使用される。本発明の感光性平版印刷版の感光層に配合される現像液不溶性化合物としては、

(1) 炭素数3~8のアルキル基で置換されたフェノール又はクレゾールと、ホルムアルデヒドとの縮合物、

(2) 2,4-ビス-(トリクロロメチル)-6-p-メトキシスチリル-5-トリアジン、4-(2,4-ジメトキシスチリル)-6-トリクロロメチル-2-ビ20 ロン、4-(3,4-ジオキシメチレン-スチリル)-6-トリクロロメチル-2-ビロン、2,4-ビス-(トリクロロメチル)-6-p-ジメチルアミノースチリル-5-トリアジン、4-(4-ジメトキシスチリル)-6-トリクロロメチル-2-ビロン、2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(3',4'-メチレンジオキシスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-クロロメチル-5-(p-メトキシスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、

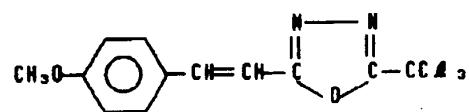
30 【0031】

【化1】

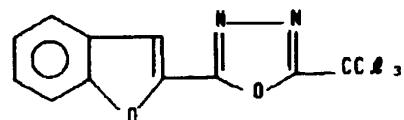
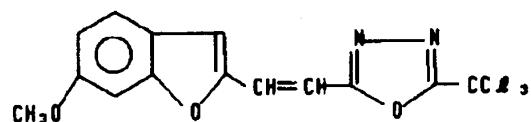
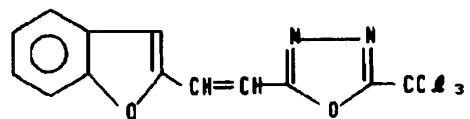
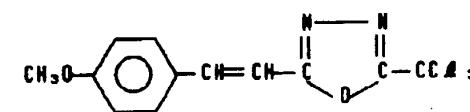
(8)

特開平6-202312

13

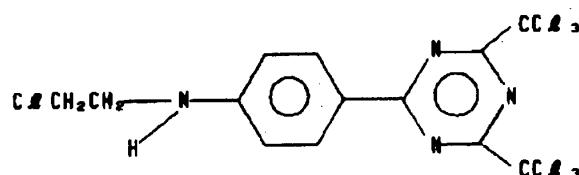
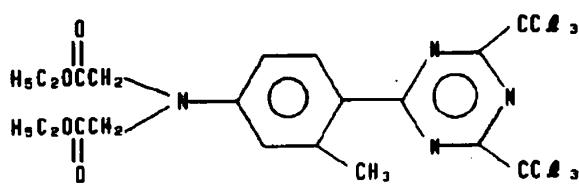
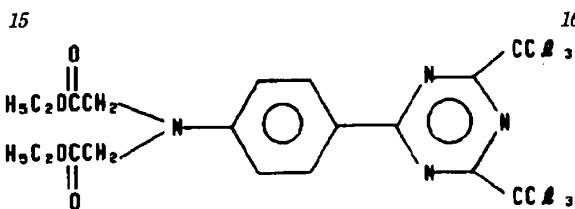


14



【0032】

【化2】



【0033】(3) ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、オクチルカブリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジアリールフタレートなどのフタル酸エステル類、ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリールエチルグリコレート、メチルフタリールエチルグリコレート、ブチルフタリールブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカブリル酸エステルなどのグリコールエステル類、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェートなどのリン酸エステル類、ジイソブチルアジベート、ジオクチルアジベート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレエートなどの脂肪族二塩基酸エステル類、ポリグリシジルメタクリレート、クエン酸トリエチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチル等、が挙げられる。これらの現像液不溶性化合物の内、炭素数3~8のアルキル基で置換されたフェノール又はクレゾ

ールと、ホルムアルデヒドとの縮合物(1)が特に好ましい。

【0034】上記縮合物(1)において、炭素数3~8のアルキル基で置換されたフェノールとしては、イソブロピルフェノール、n-、i-、sec-又はt-ブチルフェノール、ベンチルフェノール、ヘキシルフェノール、ヘプチルフェノール、オクチルフェノール等が挙げられる。また、炭素数3~8のアルキル基で置換されたクレゾールとしては、n-又はi-ブロピルクレゾール、ブチルクレゾール、ベンチルクレゾール、ヘキシルクレゾール、ヘプチルクレゾール、オクチルクレゾール等が挙げられる。このうち特にt-アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂が好ましい。また好ましいアルキル基の炭素数は6~8である。これらの現像液不溶性化合物は、感光層の重量に基づいて、1~10重量%、好ましくは3~7重量%である。使用量が1重量%より少ないと、アルミニウムの溶出防止効果が小さくなる。一方、10重量%より多く使用すると、現像性や、非画像部の汚れ防止の点で好ましくない。

【0035】感光層には、必要に応じて染料や、界面活性剤などの添加剤を加えることができる。染料は、P S 版を露光及び現像後に画像部が非画像部（支持体表面）とコントラストを与えるようにする為に用いられるものであり、例えばC. I. 26, 105（オイルレッドR R）、C. I. 21, 260（オイルスカーレット# 30 8）、C. I. 74, 350（オイルブルー）、C. I. 52, 015（メチレンブルー）、C. I. 42, 555（クリスタルバイオレット）などや、特開昭6 2-2 9 3 2 4 7号公報に記載されているようなアルコール可溶性染料が好ましい。かかる染料は、感光性印刷版の露光及び現像により露出された支持体の親水性表面の色と、感光層の残存する部分とが明確なコントラストを与えるに十分な量だけ添加すれば良く、一般的には感光層の重量に対して約7重量%以下の範囲で含有させるのが適当である。また、界面活性剤としては米国特許第3, 787, 351号明細書、特開昭6 2-1 7 0 9 5 0号公報などに記載されている弗素系界面活性剤が好ましい。

【0036】o-ナフトキノンジアジドからなる感光層を形成するための感光性組成物は、上記成分を適當な溶剤に溶解した後支持体上に塗布される。適當な溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸2-メトキシエチルなどのグリコールエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、エチレンジクロライド等の塩素化炭化水素類等が含まれる。支持体上に設けられるo-キノンジアジド化合物からなる感光層の塗布量は約0.5～約7μmであり、好ましくは1.5～3μmである。上記のようにして設けられた感光層の表面は、真空焼粂を用いた密着露光の際の真空引きの時間を短縮し、かつ焼きボケを防ぐ為、マット化することが好ましい。具体的には、特開昭5 0-1 2 5 8 0 5号、特公昭5 7-6 5 8 2号、同6 1-2 8 9 8 6号の各公報に記載されているようなマット層を設ける方法、特公昭6 2-6 2 3 3 7号公報に記載されているような固体粉末を熱融着させる方法などが挙げられる。

### 【0037】

【現像処理】かくして得られる、例えばポジ型P S 版は透明原画を通してカーボンアーク灯、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タンクステンランプなどの活性光線の豊富な光源により露光されると、その部分はアルカリ可溶性に変る。従って、アルカリ水溶液により、感光層の露光部分は溶出され、支持体の親水性表面が露出される。本発明の感光性平版印刷版（P S 版）を現像するのに使用される現像液及び補充液は何れもアルカリ金属ケイ酸塩を含むものである。アルカリ金属ケイ酸塩のアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが含まれるが、このうちカリウムが最も好ましい。また、ケイ酸塩の成分である酸化ケイ素S IO<sub>2</sub>とアルカリ金属酸化物M<sub>2</sub>Oの比率（一般に[S IO<sub>2</sub>] / [M<sub>2</sub>O] のモル比で表す）と濃度によってある程度現像性の調節が可能である。例えば、特開昭5 4-6 2 0 0 4号公報に開示されているような、S IO<sub>2</sub> / Na<sub>2</sub>Oのモル比が1.0～1.5（即ち[S IO<sub>2</sub>] / [Na<sub>2</sub>O] が1.0～1.5）であって、S IO<sub>2</sub> の含有量が1～4重量%のケイ酸ナトリウムの水溶液や、特公昭5 7-7 4 2 7号公報に記載されているような、[S IO<sub>2</sub>] / [M] が0.5～0.75（即ち[S IO<sub>2</sub>] / [M<sub>2</sub>O] が1.0～1.5）であって、S IO<sub>2</sub> の濃度が

10 1～4重量%であり、かつ該現像液がその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも20%のカリウムを含有していることからなるアルカリ金属ケイ酸塩が好適に用いられる。

【0038】更に、ランニングコストや廃液量の削減の為、アルカリ強度の高い現像液としてS IO<sub>2</sub> / M<sub>2</sub>Oのモル比が0.7～1.5であって、S IO<sub>2</sub> の濃度が1.0～4.0重量%のアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液からなり、また、補充液がS IO<sub>2</sub> / M<sub>2</sub>Oのモル比が0.3～1.0であって、S IO<sub>2</sub> の濃度が0.5～4.0重量%のアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液であるような系を用いても本発明の感光性平版印刷版は現像液中に不溶物が発生することがないので特に好適に用いられる。このような現像液及び補充液には、更に有機溶剤を含有させてもよい。かかる有機溶剤としては、例えばベンジルアルコール、2-ブトキシエタノール、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、グリセリン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどがある。このような有機溶剤は、本発明の現像方法に使用される現像液中に総重量30 に対しても5重量%以下に維持されるような範囲で、現像液又は補充液中に含有させておくことができる。

【0039】このような現像液又は補充液には、更に界面活性剤を含有させることができる。これにより現像液の処理能力（単位容積の現像液が溶解除去できる感光層の量）を向上させることができ、更に最適な結果を与える現像条件（温度及び処理時間など）の巾を広げることができる。このような界面活性剤としては、例えばデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムのようなアルキルベンゼンスルホン酸塩類（アルキル基の炭素原子数は8～40 18、好ましくは12～16）、例えば、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムのようなアルキルナフタレンスルホン酸塩類（アルキル基の炭素数は3～10）、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、ジアルキルスルホコハク酸塩類（アルキル基の炭素数は2～18）、ジアルキルアミドスルホン酸塩類（アルキル基の炭素数は11～17）などのアニオン界面活性剤、イミダゾリン誘導体、例えばN-アルキル-N, N, N-トリス（カルボキシメチル）アンモニウム（アルキル基の炭素数12～18）、N-アルキル-N-カルボキシメチル-N, N-ジヒドロキシエチルアンモニウム

(アルキル基の数は12~18)などのベタイン型化合物のような両性界面活性剤。

【0040】ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテル、ポリオキシエチレンボリオキシプロビレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンボリオキシプロビレンベヘニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミン、ポリオキシエチレンオレイルアミン、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、ポリオキシエチレンオレイン酸アミド、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレンアビエチルエーテル、ポリオキシエチレンラノリンエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレングリセリンモノオレート、ポリオキシエチレングリセルモノステアレート、ポリオキシエチレンプロビレングリコールモノステアレート、オキシエチレンオキシプロビレンブロックポリマー。

【0041】ジスチレン化フェノールポリエチレンオキシド付加物、トリベンジルフェノールポリエチレンオキシド付加物、オクチルフェノールポリオキシエチレンオキシプロビレン付加物、グリセロールモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等のノニオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルアミン、N-アルキルプロビレンアミン、N-アルキルポリエチレンポリアミンジメチル硫酸塩、アルキルビグアニド、長鎖アミンオキシド、アルキルイミダゾリン、1-ヒドロキシエチル-2-アルキルイミダゾリン、1-アセチルアミノエチル-2-アルキルイミダゾリン、2-アルキル-4-メチル-4-ヒドロキシメチルオキサゾリン、長鎖第1アミン塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルエチルアンモニウム塩、アルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、アルキルビリジニウム塩、アルキルキノリニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、アルキルビリジニウム硫酸塩、ステアラミドメチルビリジニウム塩、アシルアミノエチルジエチルアミン塩、アシルアミノエチルメチルジエチルアンモニウム塩、アルキルアミドプロビルジメチルベンジルアンモニウム塩、脂肪酸ポリエチレンポリアミド、アシルアミノエチルビリジニウム塩、アシルコラミノホルミルメチルビリジニウム塩、ステアロオキシメチルビリジニウム塩、脂肪酸トリエタノールアミン、脂肪酸トリエタノールアミンギ酸塩、トリオキシエチレン脂肪酸トリエタノールアミン、脂肪酸ジブチルアミノエタノール、アセチ

ルオキシメチルビリジニウム塩、p-イソオクチルフェノキシエトキシエチルジメチルベンジルアンモニウム塩等のカチオン界面活性剤が挙げられる。

【0042】かかる界面活性剤の使用量は特に制限はないが、一般的には使用時の現像液の総重量に対して約0.003~約3重量%、好ましくは0.006~1重量%の範囲内に維持されるように現像液及び補充液中に含有させられる。本発明に使用される現像液及び補充液には、更に、消泡剤を含有させることができる。好適な消泡剤

10 には、米国特許第3,250,727号、同第3,545,970号、英國特許第1,382,901号、同第1,387,713号などの各明細書に記載されている化合物がある。これらの内でも有機シラン化合物が好ましい。本発明の現像方法においては、例えばボジ型PS版が処理されることによって消費された現像液中の成分、処理されたボジ型PS版に付着して持ち出された現像液及び/又は空気中の炭酸ガスにより中和された現像液中のアルカリ成分を補償するような量の補充液が添加される。

【0043】例えば、PS版をローラーで搬送しながら20 処理する自動現像機で現像する場合には、英國特許第2046931号に記載されているように、処理されるPS版の搬送方向の長さに比例する量の補充液を添加する方法、処理されるPS版の面積に比例する量の補充液を添加する方法、あるいはこれらの添加と共に、自動現像機の現像液循環ポンプが作動している時間に比例する量の補充液を間歇的に添加する方法が有利である。また、米国特許第4,882,246号や歐州特許第107454号に記載されているように、現像液の電気伝導度又はインピーダンスを測定し、その値に応じて補充液を添加する方法も好ましい方法である。どのような手段により補充液を加えるかはともかく、PS版を現像することによる、及び/又は経時による、現像液の成分の変化を補償するように及び/又は現像されたPS版と共に持ち出される量の現像液を補うように補充液が加えられる。

#### 【0044】

【実施例】以下、実施例をもって本発明を更に詳細に説明する。

##### 実施例1、比較例1及び2

厚さ0.3mmのアルミニウム板をナイロンブラシと4040メッシュのパニストンの水懸濁液を用いその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッティングした後、流水で水洗後20%HNO<sub>3</sub>で中和洗浄、水洗した。これをV<sub>A</sub>=12.7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で160クーロン/dm<sup>2</sup>の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。この表面粗さを測定したところ0.6μ(Ra表示)であった。ひきつづいて30%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中に浸漬し、55℃で2分間デスマットした後、20%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中、電流密度2A/dm<sup>2</sup>において厚さが2.7g/mm<sup>2</sup>になるように陽極

21

酸化し、基板Aを調製した。一方、ポリエステル樹脂（商品名ケミットK-1294：東レ製）0.2重量部を、1.6重量部のエチレングリコールモノメチルエーテルと2.4重量部のメチルエチルケトンとの混合溶媒に溶かして、塗布液Bを準備した。次いで、基板Aの裏面にこの塗布液Bを乾燥重量部にして0.1μmとなるように塗布、乾燥した。次いで、基板Aの表面に以下の組成か\*

22

\* らなる感光液C及びDを乾燥後の重量が2.5μmとなるよう塗布、乾燥して、感光性平版印刷版（PS版）(a)、(b)を調製した。

【0045】

【表1】表 1

【感光液C、D】

	感光液	
	C	D
ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとビロガロール／アセトン樹脂とのエステル化合物 (米国特許第3,635,709号明細書実施例 1に記載のもの)	0.9 g	0.9 g
クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂 t-オクチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂	1.7 g —	1.7 g 0.06 g
ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド（焼出し剤） テトラヒドロ無水フタル酸（感度向上剤） オイルブルー#603 (オリエント化学工業(株)製)	0.03 g 0.2 g 0.05 g	0.03 g 0.2 g 0.05 g
メチルエチルケトン エチレングリコールモノメチルエーテル	8 g 15 g	8 g 15 g

このようにして得られたポジ型感光性平版印刷版を多数枚用意し、全面露光を実施した。

【0046】次に浸漬型現像槽を有する市販の自動現像機PS-900D（富士写真フィルム（株）製）の現像槽にSiO<sub>2</sub> 1.5重量%及びK<sub>2</sub>O 1.2重量%からなるケイ酸カリウム水溶液と、N-アルキル-N, N-ジビドロキシエチルベタイン両性界面活性剤を0.04重量%とからなる現像液を仕込み、前述の露光済みのPS版(a)、(b)を1日当り30版づつ、1ヶ月間ランニ

ング処理した。この間、PS版の処理及び空気中の炭酸ガスによる現像液活性度の低下をPS-900Dに内蔵されている電導度センサーで検出し、コンピューターによるフィードバック方式で、それぞれ表2に示した補充液を補充して現像液の活性度を一定に保った。結果を表2に示す。

【0047】

【表2】

表 2

	実施例1	比較例1	比較例2
支持体	A	A	A
平版印刷版	B	B	B
感光層			
	D	C	C
補充液組成			
SiO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> O 重量%	0.7/2.0	0.7/2.0	1.0/2.0
ランニング時の			
平均補充量 (処理能力: cc/m <sup>2</sup> )	30	30	40
平均廃液量(比)			
	70~75	70~75	100

23

不溶物の発生

トント無

有り

トント無

24

アブレ目詰り有り

【0048】本発明の感光層／バックコート層を組み合  
わせた実施例1のP S版(b)について、補充液組成を  
高活性な液として、補充液の量を低減しても、表面から  
のアルミニウム溶出量が少ないため処理液中に不溶物の  
発生が無く安定な処理ができた。それに対して従来のP  
S版(a)（比較例1、2）では、補充液量低減のため  
に高活性な液を用いた場合、表面からのアルミニウム溶  
出に起因すると考えられる不溶解物が発生し、バックコ  
ート層を形成させるのみでは充分な不溶物発生防止が達  
成できなかった。

【0049】実施例2及び比較例3～4

実施例1と同様にして基板Aを作製した。次いでフェノ\*

\*キシ樹脂（商品名フェノートYP-50：東都化成  
（株））0.2重量部を、1.6重量部のエチレングリコ  
ルモノメチルエーテルと2.4重量部のメチルエチルケト  
ンとの混合溶剤に溶かして塗布液Eを準備した。この塗  
布液Eを、基板Aの裏面に乾燥重量として0.2μmとな  
るよう塗布、乾燥した。次に以下の組成を有する感光液  
F及びGを作成し、基板Aの表面に乾燥後の重量が2μ  
mとなるよう塗布、乾燥し、P S版(c)、(d)を調  
製した。

【0050】

【表3】表 3

【感光液F、G】

	F	G
ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-	0.9 g	0.9 g
スルホニルクロライドとピロガロール／		
アセトン樹脂とのエステル化物		
(米国特許第3,635,709号明細書実施例 1に記載されているもの)		
クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック 樹脂	2.0 g	2.0 g
2-(p-メトキシフェニル)-4, 6- ビス(トリクロロメチル)-s-トリア ジン(焼出し剤)	0.02 g	0.04 g
t-ブチルフェノール-ホルムアルデヒド 樹脂	-	0.03 g
(米国特許第4,123,279号明細書実施例 1に記載)		
ピクトリアピュアブルーBOH (保土谷化学(株)製)	0.01 g	0.01 g
メガファックF-177 (大日本インキ化学工業(株)製)	0.001 g	0.001 g
メチルエチルケトン／プロピレングリコ ールモノメチルエーテル	10/10 g	10/10 g

【0051】このようにして得られたP S版(c)、  
(d)を各々多数枚用意し全面露光を実施した。次に浸  
漬型現像槽を有する市販の自動現像機P S-900D  
(富士写真フィルム(株)製)の現像槽に実施例1の組  
成のケイ酸カリウム水溶液と、N-アルキル-N, N-  
ジヒドロキシエチルベタイン両性界面活性剤0.04重量  
%とからなる現像液を仕込み、前述の露光済みのP S版  
を1日当り30版づつ、1ヶ月間ランニング処理した。

この間、P S版の処理及び空気中の炭酸ガスによる現像  
液活性度の低下をP S-900Dに内蔵されている電導  
度センサーで検出し、コンピューターによるフィードバ  
ック方式で、それぞれ表4に示した補充液を補充して現  
像液の活性度を一定に保った。

【0052】

【表4】

実施例2 比較例3 比較例4

支持体	A	A	A
平版印刷版	バックコート層	E	E

25

26

感光層 G F F

補充液組成			
SiO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> O 重量%	0.7/2.0	0.7/2.0	1.0/2.0
ランニング時の			
平均補充量 (処理能力: cc/m <sup>2</sup> )	30	30	40
ランニング時の			
平均廃液量 (比)	70~75	70~75	100
不溶物の発生			
ホント無し スピーレー目詰りなし	有り	ホント無し スピーレー目詰りなし	

表4にランニング処理した結果を示したが、本発明の感光層/バックコート層を組み合わせた実施例2のPS版(d)については補充液組成を高活性な液として、補充量を低減しても、表面からのアルミニウム溶出量が少ないと認められ、表面からのアルミニウム溶出量が少なく安定な処理ができた。それに対して従来のPS(c)版(比較例3、4)では表面からのアルミニウム溶出に起因すると考えられ

る不溶物が発生し、バックコート層を設けただけでは充分な不溶物発生防止を達成できなかった。

【発明の効果】本発明方法によれば、アルカリ強度の強い補充液を使用して補充液量を低減しても、長期間にわたって多量の感光性平版印刷版を処理した場合に不溶物が発生せず、安定した現像処理を行なうことができる。